

**(54) MULTILAYERED PLASTIC STRUCTURE**

(11) 5-193059 (A) (43) 3.8.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-6657 (22) 17.1.1992  
 (71) TOPPAN PRINTING CO LTD (72) TOSHIKI KAKEMURA(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B32B27/08, B32B27/28, B32B27/32, B32B27/36

**PURPOSE:** To provide a molded product enhanced in the bonding strength between two layers in a multilayered plastic structure wherein a polyester resin and a polyolefinic resin are formed into a multilayered structure through an intermediate adhesive layer and having excellent capacity and appearance as the multilayered plastic structure.

**CONSTITUTION:** A multilayered plastic structure is composed of at least three-layered constitution characterized in that a polyester resin layer, a polyolefinic resin layer and an intermediate layer composed of a copolymer resin alone containing at least ethylene and a glycidyl group or a resin layer containing said copolymer resin are provided.

**(54) PLASTIC MOLDED CONTAINER**

(11) 5-193060 (A) (43) 3.8.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-7558 (22) 20.1.1992  
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) JUNZO MASAMOTO(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B32B27/08, B32B1/02, B32B7/12, B32B27/00, B65D1/09

**PURPOSE:** To obtain a plastic molded container having excellent barrier capacity against methanol mixed gasoline by forming a wall part by mutually bonding and laminating a specific barrier layer, an adhesive layer and a polyethylene layer in this order from the outside.

**CONSTITUTION:** A wall part is constituted by mutually bonding a polyphenylene sulfide layer (PPS layer), an adhesive layer and a polyethylene layer in this order from the outside. Herein, polyphenylene sulfide is a polymer containing 70mol% or more, pref., 90mol% or more of a predetermined repeating unit. When the repeating unit is below 70mol% or less, no pref. effect is obtained because the heat resistance of PPS is damaged. Since PPS has an m.p. higher than that of polyethylene, the use of PPS as the outermost layer is advantageous, for example, from a cooling aspect at the time of molding and processing becomes easy.

**(54) MOLDED CONTAINER**

(11) 5-193061 (A) (43) 3.8.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-7559 (22) 20.1.1992  
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) JUNZO MASAMOTO(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B32B27/08, B32B1/02, B32B27/32, B65D1/09

**PURPOSE:** To obtain a molded container having excellent barrier capacity against methanol mixed gasoline and effectively utilized as a tank for a gas hole by forming a wall part by mutually bonding and laminating a polyethylene layer, an adhesive layer and a specific barrier layer in this order from the outside.

**CONSTITUTION:** A wall part is constituted by mutually bonding a polyethylene layer, an adhesive layer and a polyphenylene sulfide layer (PPS layer) in this order from the outside. Herein, polyphenylene sulfide is a polymer containing 70mol% or more, pref., 90mol% or more of a specified repeating unit. When the repeating unit is below 70mol%, unpreferable effect is obtained because the heat resistance of PPS is damaged. By constituting the outermost layer of the wall part of the polyethylene layer, the resistance against a cracking from the outside is enhanced and, since the PPS layer does not directly come into contact with the open air, the deterioration of PPS and the lowering of the durability of a container based on said deterioration can be prevented.

1/5/3

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009584309

WPI Acc No: 1993-277855/199335

XRAM Acc No: C93-123769

XRPX Acc No: N93-213741

Plastics container useful for gasohol - comprises laminate or

polyethylene@ layer, adhesive layer and polyphenylene sulphide layer

Patent Assignee: ASAH CHEM IND CO LTD (ASAH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5193061	A	19930803	JP 927559	A	19920120	199335 B

Priority Applications (No Type Date) : JP 927559 A 19920120

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5193061	A		6 B32B-027/08	

Abstract (Basic) : JP 5193061 A

The container comprises a laminate of polyethylene layer, an adhesive layer and a polyphenylenesulfide layer adhered each other in the order from the out side.

USE/ADVANTAGE - The container has an improved barrier property to a mathanol contg. gasolin so is useful for a container of a gasohol. In an example, a container comprising a linear polysulphonsulfide resin layer, an ethylene-glycidylmethacrylate copolymer layer as an adhesive layer and HDPE layer in was shaped by a blow molding method. The permeability for 100% gasolin and 15% methanol contg. gasolin were observed to be 1,1 and 1.0 as a relative value represented by decreased amt. by weight of the fuels after being left for 2,000 hr at 60 deg.C respectively. These values were 4 and 15 respectively in nylon 6 was used in place of the polyphenylenesulphide.

Dwg.0/2

Title Terms: PLASTICS; CONTAINER; USEFUL; GASOHOL; COMPRISE; LAMINATE;

POLYETHYLENE; LAYER; ADHESIVE; LAYER; POLYPHENYLENE; SULPHIDE; LAYER

Derwent Class: A17; A26; A92; P73; Q32

International Patent Class (Main) : B32B-027/08

International Patent Class (Additional) : B32B-001/02; B32B-027/32;

B65D-001/09

File Segment: CPI; EngPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-193061

(43)公開日 平成 5 年(1993) 8 月 3 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/08		7258-4F		
1/02		7016-4F		
27/32	C	8115-4F		
B 6 5 D 1/09		7445-3E	B 6 5 D 1/ 00	B
			審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)	

(21)出願番号 特願平4-7559

(22)出願日 平成 4 年(1992) 1 月20日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72)発明者 正本 順三

岡山県倉敷市潮通 3 丁目13番 1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 久保 公弘

岡山県倉敷市潮通 3 丁目13番 1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 安田 保夫

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号  
旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 成形容器

(57)【要約】

【構成】 容器の壁が外側からポリエチレン層、接着材層、ポリフェニレンスルフィド層の順で構成された成形容器

【効果】 メタノール混合ガソリン用容器として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 壁部が外側からポリエチレン層、接着材層、ポリフェニレンスルフィド層の順で相互接着した層で構成されていることを特徴とする成形容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は車両用燃料タンク等に用いられるプラスチックの成形容器に関する。特にメタノール混合ガソリン用タンクに適したプラスチック成形容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、車両用燃料タンクは、形状設計の自由度、軽量化等の観点からポリエチレン等のプラスチックを用いてブロー成形により形成することが行われている。しかし、このポリエチレン製プラスチックタンクには、ガソリン透過、すなわち、タンク内のガソリンが外方にしみ出てくるといった問題がある。

【0003】 ガソリン透過を防止する手段としては、ガソリン透過の防止に効果的なポリアミド層を前述したポリエチレン層に積層した多層バリソンでブロー成形によりタンクを製造することが提案されている。すなわち、多層バリソンをポリエチレン層、接着材層、ポリアミド層からなる多層構造とし、これを成形型内でブロー成形するものである。（特開昭58-220738号公報）

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 近年、メタノール混合ガソリンへの世の中の要望が高まっている。メタノール混合ガソリンに対してポリアミド層はバリアー層としての効果が低いために、ポリアミド層をバリアー層とする従来のプラスチックガソリンタンクでは不充分である。たとえば、バリアー層としてポリアミドを使用した容器はガソリン100%に対しては優れたバリアー性能を有するが、メタノールを15%混合した混合ガソリンに対してはバリアー性能が著しく低下する。

【0005】 本発明はメタノール混合ガソリンに対してバリアー性能の優れたプラスチックの成形容器を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の特徴は、メタノール混合ガソリンの透過を防止するために、バリアー層としてポリフェニレンスルフィド樹脂を使用する点にある。すなわちこの発明は、壁部が外側からポリエチレン

層、接着材層、ポリフェニレンスルフィド層の順で相互接着した層で構成されていることを特徴とする成形容器に関する。

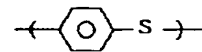
【0007】 この発明において、壁部とは容器本体を形成する部分を意味し、底部も含まれる。この発明では、容器の壁部が外側から上記した順に構成されていさえすれば、3層以上で構成されていてもよい。なかでも、壁部が外側からポリエチレン層、接着材層、ポリフェニレンスルフィド層、接着材層およびポリエチレン層の順で相互接着した5つの層で構成された成形容器が好ましい。壁部の最外層をポリエチレン層で構成することにより、外部からのキズに対して耐性のある容器が得られる。また、PPS層が外気に直接接触することがないので、PPSの劣化および老化に基づく容器の耐久性の低下を防止することができる。

【0008】 この発明の容器の壁部を構成するポリエチレンとしては、たとえばエチレンの単独重合体、もしくはエチレンを主体としたエチレンと他の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等の単独もしくは2種以上との共重合体であって、メルトフローレート（JIS K7210、190℃、2160g）が0.01~1g/10分、好ましくは0.03~0.4g/10分、密度（JIS K7112、23℃）が0.910~0.970g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.931~0.960g/cm<sup>3</sup>のものが挙げられる。

【0009】 この発明の容器の壁部を構成するポリフェニレンスルフィド（以下PPSと略す）とは、下記構造式

【0010】

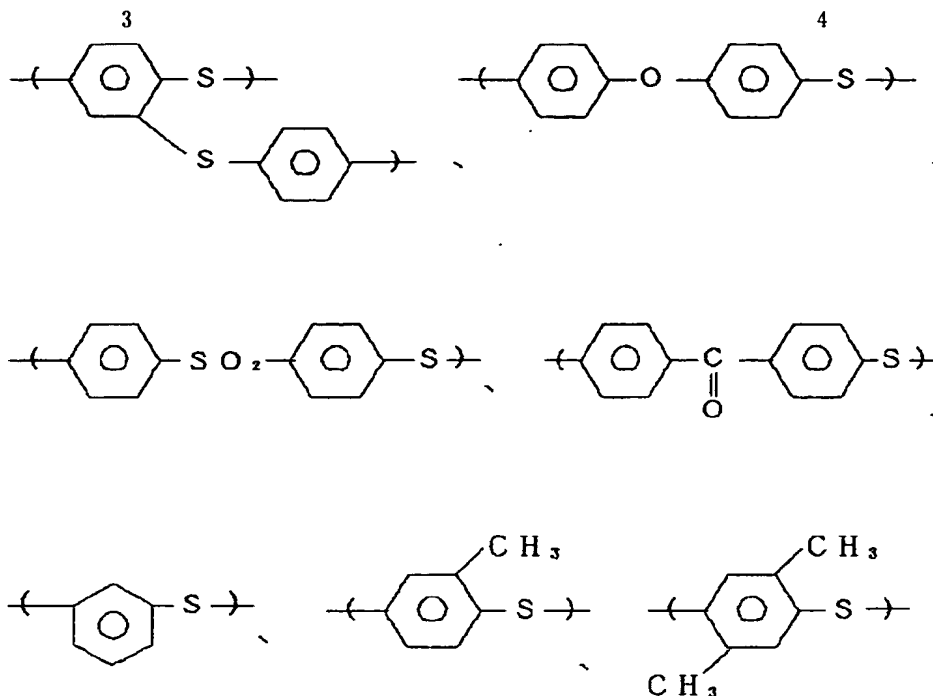
【化1】



【0011】 で示される繰返し単位を70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体である。上記繰返し単位が70モル%未満では耐熱性が損われるため好ましくない。また、PPSはその繰返し単位の30モル%未満を下記の構造式を有する繰返し単位などで構成することが可能である。

【0012】

【化2】



【0013】これらのPPSは、たとえば特公昭45-3368号公報や特公昭52-12240号公報に記載された方法により得られるが、この発明では本質的に線状で比較的高分子量のPPSが好ましく用いられる。また、この発明では重合後酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄により脱イオン処理を施されたPPSが好ましく用いられる。

【0014】PPSの他の好ましい例として、多官能性イソシアナートで変性されたPPSが挙げられる。さらに、PPSの好ましい例として、エポキシ基含有オレフィン系重合体、無水マレイン酸変性エチレン～プロピレン共重合体またはエチレン～ $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和酸アルキルエステル～無水マレイン酸共重合体を島成分とし、PPSを海成分とするPPS～エラストマーアロイが挙げられる。

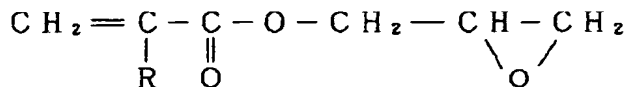
【0015】この発明の容器の壁部を構成する接着材層は、ポリエチレン層とPPS層を相互に接着させるためのもので、用いられる接着材としては、エポキシ基含有オレフィン系重合体、無水マレイン酸変性エチレン～プロピレン共重合体、アイオノマー、エチレン～ $\alpha$ 、 $\beta$ 不

飽和酸アルキルエステル～酸無水物共重合体、カルボン酸基含有オレフィン系重合体、無水マレイン酸変性水添スチレン～ブタジエンブロック共重合体および無水マレイン酸変性ポリエチレンなどが挙げられる。特に好ましいのはエポキシ基含有オレフィン系重合体、エチレン～ $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和酸アルキルエステル～酸無水物共重合体である。

【0016】エポキシ基含有オレフィン系重合体として、側鎖にグリシジルエステル、グリシジリエーテル、グリシジリアミンなどのグリシジル基を有するオレフィン系重合体や二重結合含有オレフィン系重合体の二重結合をエポキシ酸化したものなどが挙げられる。本発明ではこれらエポキシ基含有オレフィン系重合体のうち、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体が好ましく用いられる。ここでいう $\alpha$ -オレフィンとしてはエチレン、プロピレンおよびブテン-1などが挙げられる。また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとは下記一般式

【0017】

【化3】



【0018】(Rは水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられる。エポキシ基含有オレフィン系重合体におけるエポキシ基の含有量は0.1～30重量%、特に0.2～20重量%が好ましい。エポキシ基含有オレフィン系重合体には、本発明の効果を損なわない範囲で、他のオレフィン系モノマーたとえばアクリ

ル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニルおよびビニルエーテルなどを共重合してもよい。

【0019】エチレン～ $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和酸アルキルエステル～無水マレイン酸共重合体は、エチレンが50～95重量%、好ましくは60～80重量%、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和酸アルキルエステルが5～49重量%、好ましくは7～45重量%、無水マレイン酸が0.5～10重量%、好ま

しくは1~8重量%からなる。 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和酸アルキルエステルは、炭素数が3~8個の不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のアルキルエステルであって、具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、及びメタクリル酸イソブチル等があり、これらのうちでも特にアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0020】この発明の成形容器は、射出成形、ブロー成形などで成形加工できるが、ブロー成形が好ましい。以下にブロー成形による成形方法の例を図面に基づいて説明する。図1はブロー成形の方法を示す断面図である。バリソンダイ2から押出されたバリソン1は、金型3、3'に挟まれ、その上下端部の所要部分がそれぞれ接着されてピンチオフ部を形成し、ついでそのバリソン内部へ空気吹込口4から空気が供給されて所定の形状に成形される。

【0021】図2はバリソン1の部分拡大断面図である。バリソン1はその外側からポリエチレン層1A、接着材層1B、PPS層1Cの順に相互に接着されている。ブロー成形の場合、容器の最内層をポリエチレン層で形成すると、ピンチオフ部がポリエチレン層の強い接着力のもとで膨出するので、ピンチオフ部の内表面にV型溝が発生することがなく好ましい。

【0022】

【実施例】以下に実施例をあげてこの発明をさらに説明する。

【0023】

【実施例1】ポリエチレンとして旭化成工業株式会社製サンテックB680（メルトフローレート0.05g/10分、密度0.953g/cm<sup>3</sup>）、接着材としてエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体（88/12重量比）、PPSとして脱イオン処理を施した直鎖状ポリフェニレンスルフィド樹脂を用い、図1に示すブロー成形方法により、容器の壁部が外面からポリエチレン層、接着材層、PPS層の3層からなる容器を作製した。

【0024】得られた容器に100%ガソリン、およびメタノールを15%含有したガソリンをそれぞれ充填し、60℃にて2000時間のガソリン透過テストを行った。重量の減少量からガソリン透過量（相対値）を求めた結果を表1に示した。

【0025】

【実施例2】接着材として無水マレイン酸変性ポリエチレを用いた以外は実施例1と同様にして3層構造の容器を作製した。実施例1と同様にしてガソリン透過テスト

を行った結果を表1に示した。

【0026】

【実施例3】接着材としてエチレン~アクリル酸エステル~無水マレイン酸共重合体（住友シーディーエフ化学社製）、ボンダインAX8390、アグリル酸エステル含量32%、無水マレイン酸含量1.75%）を使用し、PPSとしてポリフェニレンスルフィド/ジフェニルメタンジイソシアネート（100/2）の変性PPSを用いた以外は、実施例1と同様にして3層構造の容器を作製した。実施例1と同様にしてガソリン透過テストを行った結果を表1に示した。

【0027】

【実施例4】PPSとしてポリフェニレンスルフィド中にエチレングリシジルメタクリレートを20重量%島成分として含むPPSアロイを用いた以外は、実施例1と同様にして3層構造の容器を作製した。実施例1と同様にしてガソリン透過テストを行った結果を表1に示した。

【0028】

【実施例5】PPSとして無水マレイン酸変性エチレン~プロピレン共重合体を20重量%島成分として含む、PPSアロイを用いた以外は、実施例1と同様にして3層構造の容器を作製した。実施例1と同様にしてガソリン透過テストを行った結果を表1に示した。

【0029】

【実施例6】PPSとして、ポリフェニレンスルフィド/ジフェニルメタンジイソシアネート（100/2）の変性PPS 80重量部及びエチレン~アクリル酸エステル~無水マレイン酸共重合体20重量部よりなるPPSアロイを用いた以外は、実施例3と同様にして3層構造の容器を作製した。実施例1と同様にしてガソリン透過テストを行った結果を表1に併せて示した。

【0030】

【比較例1】PPSのかわりにナイロン6を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、容器の壁部が外側からポリエチレン層、接着材層、ナイロン6層の3層からなる容器を作製した。実施例1と同様にしてガソリン透過テストを行った結果を表2に示した。

【0031】ナイロン6層をバリアー層とした容器は、100%ガソリンに対しては良好なガソリン透過防止能を有するが、メタノールを15%混合したガソリンに対する透過防止能はPPSを使用した場合に比べて著しく低く、メタノール混合ガソリンに対しては適さないことがわかる。

【0032】

【比較例2】PPSのかわりにナイロン66を用いた以外は実施例2と同様の操作を行い、容器の壁部が外側からポリエチレン層、接着材層、ナイロン66層の3層からなる容器を作製した。実施例1と同様にしてガソリン透過テストを行った結果を表2に示した。

【0033】

【比較例3】バリアー層としてPPSのかわりにナイロン6/66共重合体を用いた以外は、実施例3と同様にして3層壁からなる容器を作製した。実施例1と同様にしてガソリン透過テストを行った結果を表2に示した。

【0034】

【実施例7】実施例1で用いたのと同じポリエチレン、接着材、PPSを用い、ブロー成形により、容器の壁部が外側からポリエチレン層、接着材層、PPS層、接着材層、ポリエチレン層の5層からなる容器を作製した。10 得られた容器について、実施例1と同様にしてガソリン透過テストを行った結果を表3に示した。

【0035】

【実施例8】実施例2で用いたのと同じ接着材を用いた以外は、実施例7と同様にして5層構造の容器を作製した。得られた容器について実施例1と同様にガソリン透過テストを行った結果を表3に示した。

【0036】

【実施例9】実施例3で用いたのと同じ接着材とPPSを用いた以外は、実施例7と同様にして5層構造の容器 20

を作製した。得られた容器について実施例1と同様にガソリン透過テストを行った結果を表3に示した。

【0037】

【実施例10】実施例4で用いたのと同じPPSを用いた以外は、実施例7と同様にして5層構造の容器を作製した。得られた容器について実施例1と同様にガソリン透過テストを行った結果を表3に示した。

【0038】

【実施例11】実施例5で用いたのと同じPPSを用いた以外は、実施例7と同様にして5層構造の容器を作製した。得られた容器について実施例1と同様にガソリン透過テストを行った結果を表3に示した。

【0039】

【実施例12】実施例6で用いたのと同じPPSを用いた以外は、実施例9と同様にして5層構造の容器を作製した。得られた容器について実施例1と同様にガソリン透過テストを行った結果を表3に示した。

【0040】

【表1】

実施例 透過性*	1	2	3	4	5	6
100%ガソリン	1.1	1.2	1.1	1.4	1.4	1.1
メタノール混合 ガソリン	1.0	1.2	0.9	1.0	1.2	0.9

\*重量減を相対値で示す。

【0041】

【表2】

比較例 透過性	1	2	3
100%ガソリン	4	4	4
メタノール混合ガソリン	15	12	12

【0042】

【表3】



9

10

透過性 \ 実施例	7	8	9	10	11	12
100%ガソリン	1.0	1.1	1.0	1.2	1.2	1.1
メタノール混合 ガソリン	1.0	1.1	0.9	0.9	1.1	0.9

【0043】

【発明の効果】この発明の成形容器は、メタノール混合ガソリンに対して優れたバリアー性能を有するので、ガソール用タンクとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ブロー成形の方法の例を示す断面図である。

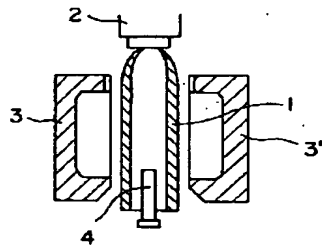
【図2】実施例1で用いるパリソンの部分拡大断面図で

10 ある。

【符号の説明】

- 1 パリソン
- 2 パリソンドイ
- 3 金型
- 4 空気吹込口

【図1】



【図2】

